

Elastomere Cycloolefincopolymer**Patent number:** DE19633641**Publication date:** 1998-02-26**Inventor:****Applicant:** HOECHST AG (DE)**Classification:****- international:** C08F232/00; C08F232/02; C08F232/04; C08F232/08;
C08F4/16; C08F210/02; C08J5/00; C08J5/18; A61J1/10**- european:** C08F210/02; C08F232/00**Application number:** DE19961033641 19960821**Priority number(s):** DE19961033641 19960821**Also published as:**

WO9807768 (A1)



EP0920465 (A1)



EP0920465 (B1)

[Report a data error here](#)**Abstract of DE19633641**

Disclosed is an elastomeric cycloolefinpolymer containing 1 to 50 mol/ % of polymerized units derived from one or a plurality of polycyclic olefins, with one or several norbornene units and 50 to 99 mol/ % of polymerized units derived from one or more acyclic olefins of formula (a), where R<i>, R<ii>, R<iii> and R<iv> are the same or different and a hydrogen atom is a straight, branched, saturated or unsaturated C1-C20 hydrocarbon residue or a C6-C18 aryl residue, and 50 to 99 mol/% of polymerized units derived from one or several monocyclic olefins of formula (VIII), where n is a number between 2 and 10.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 33 641 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 33 641.4
㉑ Anmeldetag: 21. 8. 96
㉒ Offenlegungstag: 26. 2. 98

㉓ Int. Cl.⁸:
C 08 F 232/00
C 08 F 232/02
C 08 F 232/04
C 08 F 232/08
C 08 F 4/18
C 08 F 210/02
C 08 J 5/00
C 08 J 5/18
A 61 J 1/10

DE 196 33 641 A 1

㉔ Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

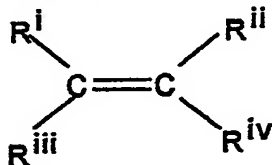
㉕ Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

㉖ Entgegenhaltungen:
DE 44 22 157
DE 43 04 285
EP 06 10 850
EP 06 10 813

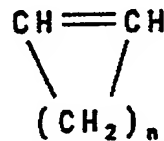
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ Elastomere Cycloolefincopolymere

㉘ Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein elastome-
res Cycloolefincopolymer, welches
1 bis 50 Mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung
des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthält,
welche sich ableiten von einem oder mehreren polycyclischen
Olefinen mit einer oder mehreren Norborneneinheiten und
50 bis 99 Mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung
des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche
sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen
der Formel



worin R^i , R^{ii} , R^{iii} und R^{iv} gleich oder verschieden sind und ein
Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten
oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest oder einen
 C_8 - C_{18} -Arylrest bedeuten und
50 bis 99 Mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung
des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten von
einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel
VIII



(VIII).

worin n eine Zahl 2 bis 10 ist.

DE 196 33 641 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf elastomere Cycloolefincopolymere mit hoher Transparenz, hoher Sperrwirkung gegen Wasserdampf und Gase wie Sauerstoff, guter Sterilisierbarkeit durch alle gängigen Verfahren und guten mechanischen Eigenschaften, wie Knickstabilität. Die vorliegende Erfindung bezieht sich weiter auf die Herstellung von elastomeren Cycloolefincopolymeren.

Für medizinische Artikel wie beispielsweise Beutel und Schläuche wird vornehmlich PVC verwendet. Nachteilig sind beim PVC die hohen Anteile an Weichmachern, die dem PVC zugesetzt werden müssen und die migrieren oder ausbluten können. Nachteilig ist weiter die Emission halogenhaltiger Verbindungen aus PVC bei der Entsorgung der Artikel.

Aus WO-A-17113 ist ein elastisches Copolymer bekannt, das 70 bis 95 mol-% eines α -Olefins und 5 bis 30 mol-% eines cyclischen Olefins enthält. Die Glastemperatur beträgt weniger als 50°C. Das Massemittel ist größer als 60000, insbesondere 90000 Dalton.

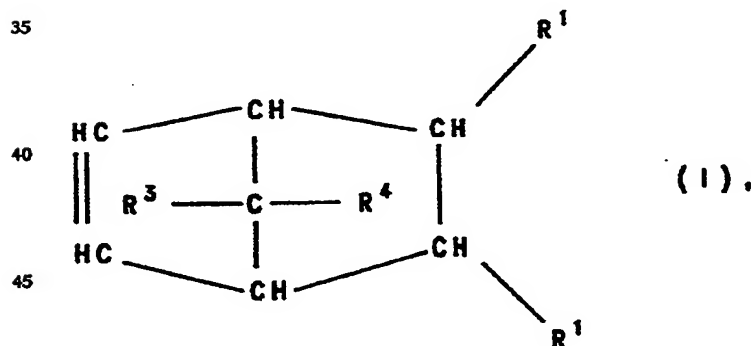
Aus EP-A-504418 ist ein cyclisches Olefincopolymer bekannt, das 80 bis 99,9 mol-% eines α -Olefins und 0,1 bis 20 mol-% eines cyclischen Olefins enthält. Die Glastemperatur beträgt weniger als 30°C. Die Schmelztemperatur ist kleiner 90°C.

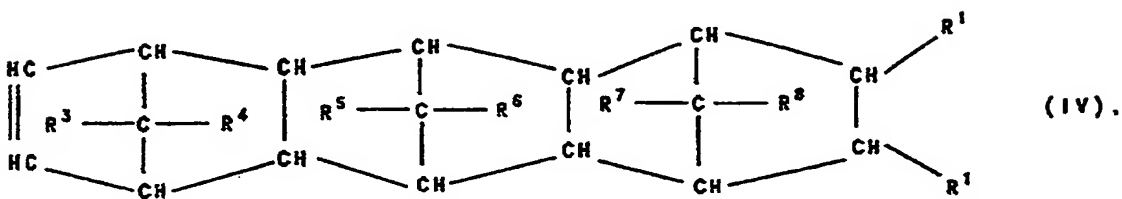
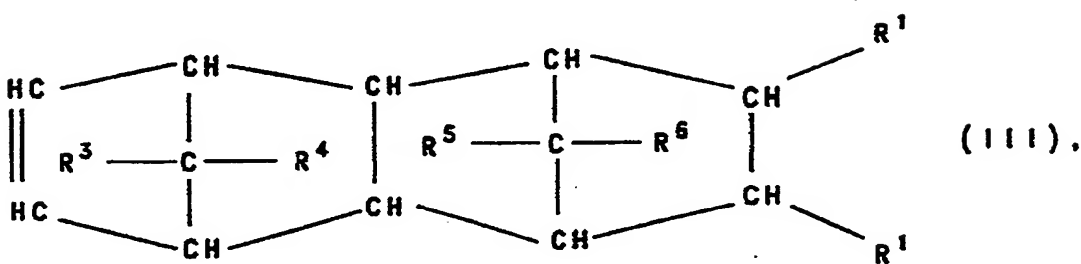
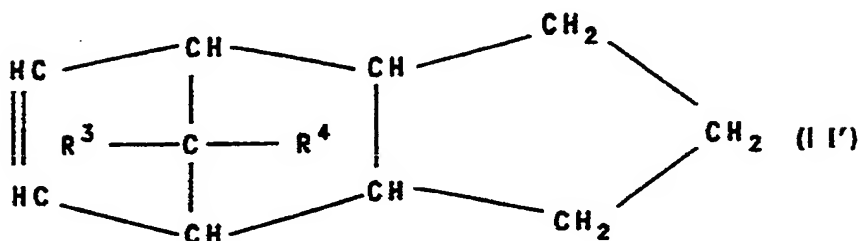
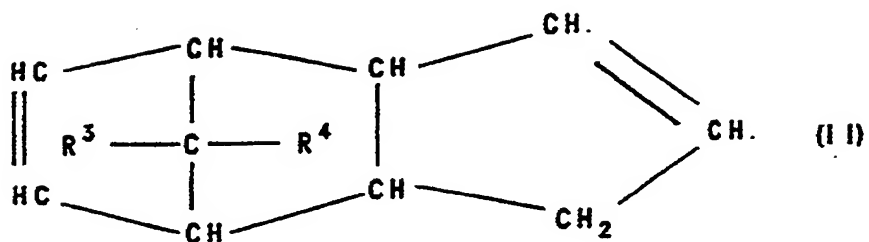
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein elastomeres Cycloolefincopolymer bereitzustellen, das ohne Verwendung von halogenhaltigen Monomeren und Weichmachern hohe Transparenz, hohe Sperrwirkung gegen Wasserdampf und Gase wie Sauerstoff, gute Sterilisierbarkeit und mechanische Eigenschaften wie Knickstabilität aufweist.

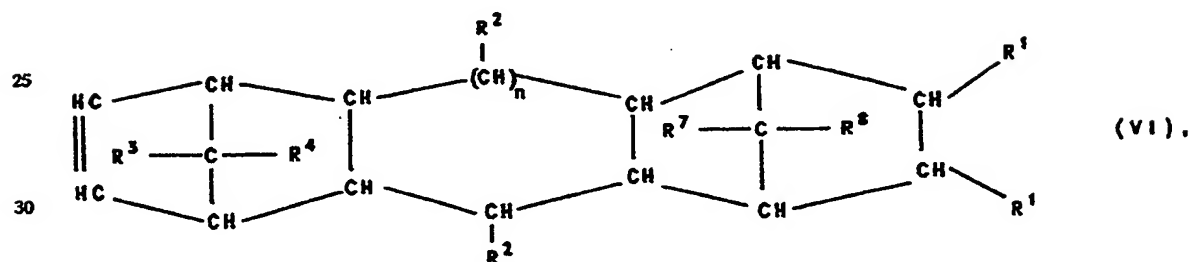
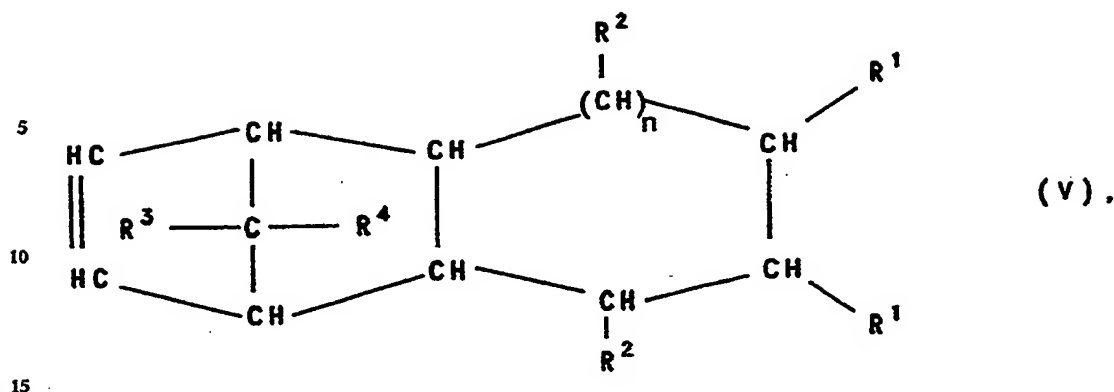
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch ein elastomeres Cycloolefincopolymer gelöst, enthaltend mindestens ein Cycloolefincopolymer, welches polymerisierte Einheiten enthält, die sich von mindestens einem cyclischen, insbesondere polycyclischen Olefin und gegebenenfalls mindestens einem acyclischen Olefin ableiten. Der Begriff Cycloolefincopolymer umfaßt sowohl Cycloolefincopolymere wie auch Cycloolefinhomopolymere.

Das elastomere Cycloolefincopolymer kann polymerisierte Einheiten enthalten, die sich von mindestens einem cyclischen, insbesondere polycyclischen Olefin und mindestens einem acyclischen Olefin ableiten. Die cyclischen, insbesondere polycyclischen Olefine weisen vorzugsweise 5 bis 50, insbesondere 5 bis 30 Kohlenstoffatome auf. Die acyclischen Olefine sind bevorzugt α -Olefine mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen.

Die Erfindung betrifft bevorzugt ein Elastomer, enthaltend mindestens ein Cycloolefincopolymer, welches 0,1 bis 50 mol%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthält, welche sich ableiten von einem oder mehreren polycyclischen Olefinen der Formeln I, II, III, IV, V oder VI,







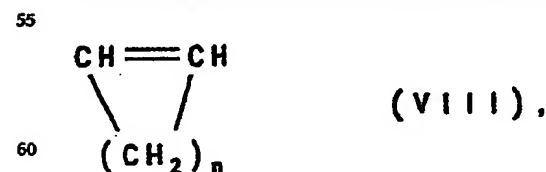
35 worin $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten C_1-C_6 -Alkylrest, C_6-C_{18} -Arylrest, C_7-C_{20} -Alkylaryrest, einen cyclischen oder acyclischen C_2-C_{20} -Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R^1 bis R^8 in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin n Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und 50 bis 99,9

40 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



50 worin R^9, R^{10}, R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie einen C_1-C_6 -Alkylrest oder einen C_6-C_{18} -Arylrest bedeuten.

Außerdem kann das erfindungsgemäße elastomere Cycloolefincopolymer 50 bis 99,9 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



worin n eine Zahl von 2 bis 10 ist.

65 Der Anteil der polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von cyclischen, insbesondere polycyclischen Olefinen beträgt bevorzugt 3 bis 25 mol-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers. Der Anteil der polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von acyclischen Olefinen beträgt bevorzugt 75 bis 97 mol% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers.

Bevorzugt bestehen die Cycloolefincopolymere aus polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von einem

oder mehreren polycyclischen Olefinen, insbesondere polycyclischen Olefinen der Formeln I oder III, und polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII, insbesondere α -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen. Insbesondere sind Cycloolefinopolymere bevorzugt, die aus polymerisierten Einheiten bestehen, die sich ableiten von einem polycyclischen Olefin der Formel I oder III und einem acyclischen Olefin der Formel VII. Weiterhin bevorzugt sind Terpolymere, die aus polymerisierten Einheiten bestehen, die sich ableiten von einem polycyclischen Monoolefin der Formel I oder III, einem acyclischen Monoolefin der Formel VII und einem cyclischen oder acyclischen Olefin, welches mindestens zwei Doppelbindungen enthält (Polyen), insbesondere cyclische, bevorzugt polycyclische Diene wie Norbornadien oder cyclische, besonders bevorzugt polycyclische Alkene, die einen C_2-C_{20} -Alkenylrest tragen wie Vinylnorbornen.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen elastomeren Cycloolefinopolymere Olefine mit Norbornengrundstruktur, besonders bevorzugt Norbornen, Tetracyclododecen und gegebenenfalls Vinylnorbornen oder Norbornadien. Bevorzugt sind auch Cycloolefinopolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, die sich ableiten von acyclischen Olefinen mit endständigen Doppelbindungen wie α -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt Ethylen oder Propylen. Besonders bevorzugt sind Norbornen/Ethylen- und Tetracyclododecen/Ethylen-Copolymere.

Bei den Terpolymeren sind besonders bevorzugt Norbornen/Vinylnorbornen/Ethylen-, Norbornen/Norbornadien/Ethylen-, Tetracyclododecen/Vinylnorbornen/Ethylen-, Tetracyclododecen/Vinyltetracyclododecen/Ethylen-Terpolymere. Der Anteil der polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von einem Polyen, bevorzugt Vinylnorbornen oder Norbornadien, liegt bei 0,1 bis 50 mol-%, vorzugsweise bei 0,1 bis 20 mol-%, der Anteil des acyclischen Monoolefins der Formel VII beträgt 50 bis 99,9 mol-%, bevorzugt 75 bis 97 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefinopolymers. In den beschriebenen Terpolymeren liegt der Anteil des polycyclischen Monoolefins bei 0,1 bis 50 mol-%, bevorzugt 3 bis 25 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefinopolymers.

Das erfindungsgemäße elastomere Cycloolefinopolymere enthält vorzugsweise mindestens ein Cycloolefinopolymere, welches polymerisierte Einheiten enthält, die sich ableiten lassen von polycyclischen Olefinen der Formeln I, und polymerisierte Einheiten, die sich ableiten lassen von acyclischen Olefinen der Formel VII.

Die erfindungsgemäßen elastomeren Cycloolefinopolymere können hergestellt werden bei Temperaturen von -78 bis 200°C und einem Druck von 0,01 bis 200 bar, in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatorsysteme, welche mindestens eine Übergangsmetallverbindung und gegebenenfalls einen Cokatalysator und gegebenenfalls ein Trägermaterial enthalten. Als Übergangsmetallverbindungen eignen sich Metallocene, insbesondere stereorigide Metallocene. Beispiele für Katalysatorsysteme, welche für die Herstellung der erfindungsgemäßen elastomeren Cycloolefinopolymere geeignet sind, sind beschrieben in EP-A-407 870, EP-A-485 893 und EP-A-503 422. Auf diese Referenzen wird hier ausdrücklich bezug genommen.

Beispiele für eingesetzte Übergangsmetallverbindungen sind:

rac-Dimethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 rac-Dimethylgermyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 rac-Phenylvinylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 1-Silacyclobutyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,
 rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,
 rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 rac-Ethylen-1,2-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Bis(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienylzirkondichlorid,
 Isopropylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,
 rac-Isopropyliden-bis-(1-indenyl)zirkondichlorid
 Phenylmethylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,
 Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Methylphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)-cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Isopropylen-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 Diphenylcarbonyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 Dimethylsilyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 Isopropylen-(methylcyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -3'-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -3'-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,

- 4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 5 4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 4-(η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-methyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-phenyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 10 4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-phenyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 4-(η^5 -3'-methyl-cyclopentadienyl)-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 4-(η^5 -3'-benzyl-cyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid
 [2,2,4Trimethyl-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkoniumdichlorid
 15 [2,2,4Trimethyl-4-(η^5 -(3,4-Di-isopropyl)cyclopentadienyl)-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-zirkoniumdichlorid.

Die erfindungsgemäßen elastomeren Cycloolefincopolymere weisen eine Glas-temperatur von -30°C bis 50°C und eine Schmelztemperatur von 20°C bis 130°C auf. Die Glas-temperaturen und Schmelztemperaturen werden mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) bei einer Aufheizrate von $20^\circ\text{C}/\text{min}$ bestimmt.

- Die für die Zwecke der Erfindung besonders geeigneten Cycloolefincopolymere weisen Viskositätszahlen von
 20 bis $300\text{ cm}^3/\text{g}$ auf. Bestimmt werden die Viskositätszahlen in Dekalin bei 135°C gemäß DIN 53 728. Die
 20 Molekulargewichte der elastomeren Cycloolefincopolymere lassen sich in bekannter Weise durch Variation der
 Katalysatorkonzentration oder der Temperatur oder durch den Einsatz von Reglern variieren.

Die wichtigen Größen wie Glas-temperatur, Molmasse und rheologische Eigenschaften lassen sich durch die Wahl der Synthesebedingungen und des Katalysators einstellen.

- 25 Das erfindungsgemäße elastomere Cycloolefincopolymer weist bevorzugt einen Modulus kleiner 2000 MPa ,
 eine Glas-temperatur zwischen -30°C und 50°C , eine Schmelztemperatur zwischen 20°C und 130°C und einen
 Gehalt an Cycloolefincopolymer von 3 bis 25 mol%, ein Masse-mittel zwischen 20000 und 300000 Dalton und eine
 Wasserdampfsperrwirkung kleiner $0,1\text{ (g}\cdot\text{mm)/(m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{bar)}$ auf.

- 30 Das erfindungsgemäße elastomere Cycloolefincopolymer weist besonders bevorzugt eine Glas-temperatur
 zwischen 30°C und 40°C , eine Schmelztemperatur zwischen 70°C und 120°C , ein Masse-mittel kleiner 60000
 Dalton und eine Wasserdampfsperrwirkung kleiner $0,05\text{ (g}\cdot\text{mm)/(m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{bar)}$ auf.

- Die elastomeren Cycloolefincopolymere mit einer Glas-temperatur zwischen 30°C und 40°C eignen sich
 insbesondere zur Herstellung von Kathedern zur Verwendung in der Medizin. Das Material ist bei Raumtempe-
 35 ratur hart, erweicht aber durch die Körpertemperatur. Das Material weist gleichzeitig eine ausgezeichnete
 Wasserdampfsperrwirkung auf und läßt sich aufgrund der niedrigen Molmassen sehr gut verarbeiten.

Die erfindungsgemäßen elastomeren Cycloolefincopolymere besitzen bei 23°C einen Elastizitätsmodul von 1 bis 2000 MPa . Die Reißdehnung beträgt zwischen 200 und 1000%, bevorzugt zwischen 400 und 800% bei einer Reißspannung von 60 bis 200 MPa , bevorzugt von 100 bis 160 MPa .

- Die Shore-Härten der Cycloolefincopolymer-Elastomeren betragen 20 bis 100 (Shore A), bevorzugt 40 bis 80
 40 (Shore A). Zusätze oder Additive können in Anteilen von 0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 20 Gew.-%
 in den elastomeren Cycloolefincopolymeren enthalten sein. Diese Additive können Weichmacher, Wärmestabili-
 satoren, Witterungsstabilisatoren, Licht- und UV-Stabilisatoren, Antiklebmittel, Schmiermittel, natürliche oder
 synthetische Öle, Wachse, Farbstoffe, Pigmente, oberflächenaktive Substanzen, organische oder anorganische
 Füllstoffe sein, solange diese Additive die Anforderungen der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigen.

- 45 Die erfindungsgemäßen Materialien eignen sich besonders zur Herstellung von Extrusionsteilen wie Platten,
 Folien, Schläuchen, Rohren, Stangen, Behältern sowie zur Herstellung von Spritzgußartikeln beliebiger Form
 und Größe. Besonders wichtige Eigenschaften der erfindungsgemäßen Materialien sind ihre Transparenz, die
 günstigen mechanischen Eigenschaften, die geringe Wasseraufnahme und die ausgezeichnete Wasserdampf-
 sperrwirkung. Dieses Eigenschaftsprofil machen sie für den Einsatz in der Medizintechnik besonders geeignet.
 50 So finden die elastomeren Cycloolefincopolymere Einsatz als Materialien für Katheder, Beutel für Infusionslös-
 ungen oder Dialyseflüssigkeit, für Schläuche, Behälter, Implantate, Bestandteile von medizinischen Geräten.

- Die erfindungsgemäßen Polymere sind auch für die Herstellung von Polymerlegierungen einsetzbar. Die
 Legierungen können in Lösung oder in Schmelze hergestellt werden. Die Legierungen weisen jeweils eine für
 bestimmte Anwendungen günstige Eigenschaftskombination der Komponenten auf, wie beispielsweise die
 55 Erhöhung der Schlagzähigkeit amorpher Thermoplasten. Für Legierungen mit den erfindungsgemäßen Polyme-
 ren sind folgende Polymere einsetzbar: Polyethylen, Polypropylen, (Ethylen-Propylen)-Copolymere, Cycloolef-
 incopolymere, Poly- α -Olefine mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen, weitere thermoplastische Elastomere, Polyiso-
 pren, Polybutadien, Naturkautschuk, Polymethacrylate, Polyacrylate, Polystyrol, Polystyrol-Copolymere, Poly-
 carbonate, Polyestercarbonate, Poly(ethylenterephthalat), Poly(butylenterephthalat), Nylon 6 und andere Polya-
 60 mide, Polyamide, Polyoxymethylen, Polyoxymethylen, Polyurethane, Polyvinylidenfluorid.

Oberflächen von Werkstücken und Formteilen hergestellt aus den erfindungsgemäßen Cycloolefincopolyme-
 ren können durch geeignete Verfahren wie Fluorierung, Coronabehandlung, Beflammung, Plasmabehandlung
 modifiziert werden. Dabei lassen sich Eigenschaften wie Haftung oder Bedruckbarkeit verändern, ohne daß die
 Anforderung der vorliegenden Erfindung beeinträchtigt wird. Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden
 65 Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

Ein 1,5-dm³-Reaktor wurde mit 1 Liter Benzinfraktion (Siedebereich: 90–110 °C) und 20 ml toluolischer Methylaluminioxanlösung (10,1 Gew.-% Methylaluminoxan der Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) befüllt und bei 80°C ca. 30 min. gerührt, um eventuell vorhandene Verunreinigungen zu entfernen. Nach Ablassen der Lösung wurde der Reaktor mit 60 cm³ einer 85 gewichtsprozentigen Lösung von Norbornen und 940 ml Toluol beschickt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethylen (17 bar G) wurde die Lösung mit Ethylen gesättigt und anschließend 10 cm³ der toluolischen Methylaluminioxanlösung in den Reaktor gegeben und 5 Minuten bei 70°C gerührt. Eine Lösung von 0,015 mg Dimethylsilyl-methylen-bis(1-indenyl)zirkondichlorid in 10 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung wurde nach 15 minütiger Voraktivierung zugegeben. Unter Rühren (750 UPM) wurde eine Stunde bei 80°C polymerisiert, wobei der Ethylendruck durch Nachdosieren bei 17 bar G gehalten wurde.

Die homogene Reaktionslösung wurde in ein Gefäß abgelassen und mit etwa 1 ml Wasser versetzt. Anschließend wurde die Lösung mit einem Filterhilfsmittel versetzt und über eine Drucknutsche filtriert. Diese Lösung wurde schnell in 5 dm³ Aceton, das mit Trockeneis auf unter –10°C abgekühlt worden war, eingegossen, 10 Minuten gerührt und filtriert. Der erhaltene Feststoff wurde mit kaltem Aceton gewaschen. Das Polymer wurde bei 25°C und einem Druck von 0,2 bar 15 Stunden getrocknet. Es wurden 18,01 g eines weißen Pulvers erhalten. Zur Bestimmung der Viskositätszahl wurden 0,1 g des Polymers in 100 ml Dekalin gelöst. Die Lösung wurde in einem Kapillarviskosimeter bei 135°C vermessen. Die Viskositätszahl betrug 266 ml/g. Die Glasstemperaturen wurden mit einem DSC7 der Firma Perkin Elmer bestimmt. Die Glasstemperaturen wurde bei einer Heizrate von 20°C/min. aus der 2. Heizkurve ermittelt und betrug –1°C. Zusätzlich wurde ein Schmelzpunkt bei 46°C (Schmelzenthalpie: 40 J/g) detektiert. Das Molekulargewicht des Polymeren wurde mittels Gelpermerationschromatographie bei 135°C in ortho-Dichlorbenzol ermittelt. Als Standards wurden Polyethylenfraktionen verwendet. Für das Polymer wurden folgende Werte gefunden: M_n : 60.000 g/mol, M_w : 120.000 g/mol, M_w/M_n : 2,0.

Beispiel 2

Die Versuchsdurchführung wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurden 120 ml einer 85 gewichtsprozentigen Lösung von Norbornen in Toluol und 880 ml Toluol verwendet. Es wurden 9 g eines weißen Pulvers erhalten. Die Glasstufe betrug 11°C. Der Schmelzpunkt betrug 48°C (Schmelzenthalpie: 0,5 J/g). Es wurde eine VZ von 271 ml/g gemessen. Die Molekulargewichte betrugen M_n : 65.000 g/mol, M_w : 121.000 g/mol, M_w/M_n : 1,9.

Beispiele 3–14

Die Versuchsdurchführung der Beispiele 3–14 geschah analog zu Beispiel 1. Es wurden lediglich der Katalysator und der Druck geändert. Die Versuchsparameter und die Polymereigenschaften sind in Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Beispiel	Katalysat.	Katalys. (mg)	Druck (barG)	85 % NB- Lös. (ml)	Toluol (ml)	Ausbeute (g)
3	A	0,014	17	60	940	6,31
4	A	0,23	17	120	880	27,64
5	B	0,095	17	60	940	31,62
6	B	0,085	17	120	880	62,75
7	C	0,13	17	60	940	33,13
8	C	0,07	17	120	880	31,03
9	D	0,46	17	60	940	37,31
10	D	0,35	17	120	880	73,48
11	E	0,033	17	60	940	15,45
12	E	0,045	17	120	880	11,1
13	F	0,12	17	60	940	28,63
14	F	0,155	17	120	880	57,8

A [Isopropyliden(1-indenyl)cyclopentadienyl]zirkoniumdichlorid

B [Isopropyliden-bis-(1-indenyl)]zirkoniumdichlorid

C [Isopropyliden-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl]zirkoniumdichlorid

D [2,2,4Trimethyl-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-
zirkoniumdichlorid

E [Isopropyliden-(9-fluorenyl)-(1-(3-Methyl)cyclopentadienyl)-
zirkoniumdichlorid

F [2,2,4Trimethyl-4-(η^5 -(3,4-Di-isopropyl)cyclopentadienyl)-(η^5 -4,5-
tetrahydropentalen)]-zirkoniumdichlorid

Tabelle 2

Beispiel	VZ (ml/g)	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn
3	82,7	- 3	50	12,0	88000	12000	7,33
4	33,7	32	42	1,2	18500	12500	1,48
5	78,0	- 5	63	32,4	29000	16000	1,81
6	90,9	7	-	-	34000	18500	1,84
7	172,7	- 4	65	38,1	80000	40000	2,00
8	154,0	11	-	-	65000	33000	1,97
9	288,5	- 2	24/109	36,5	30000	20000	1,5
10	123,7	-	101	33,5	270000	140000	1,93
11	199,4	-	73	85,7	95000	45000	2,11
12	239,0	- 4	44/126	2,2	118000	47000	2,51
13	92,9	- 5	54	28,5	45000	16000	2,81
14	93,6	12	120	1,6	50000	20000	2,5

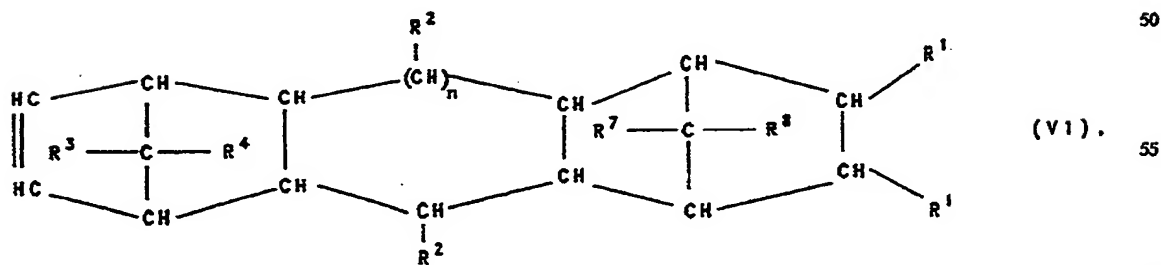
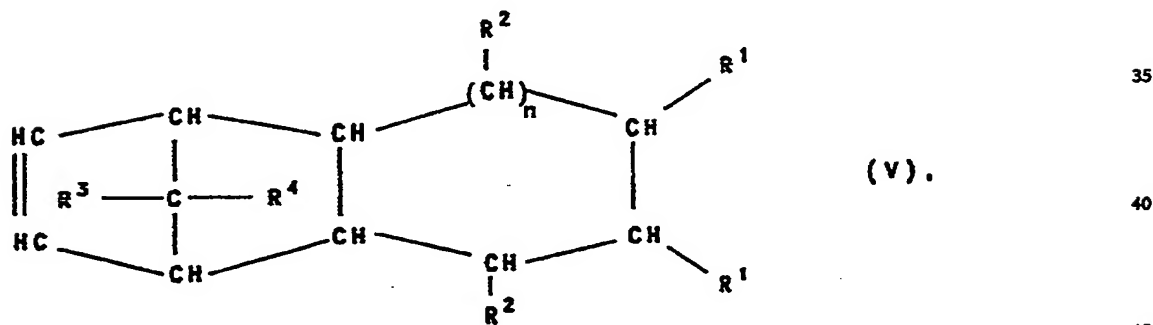
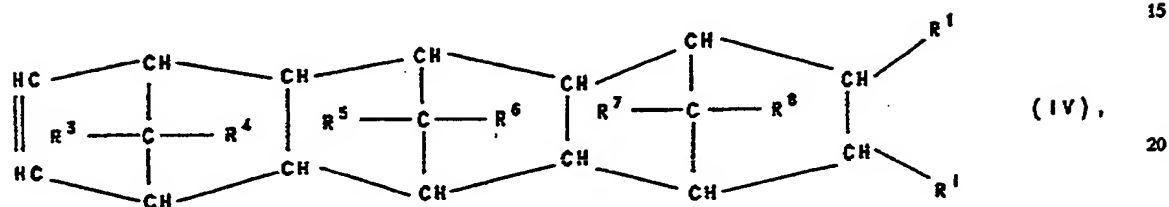
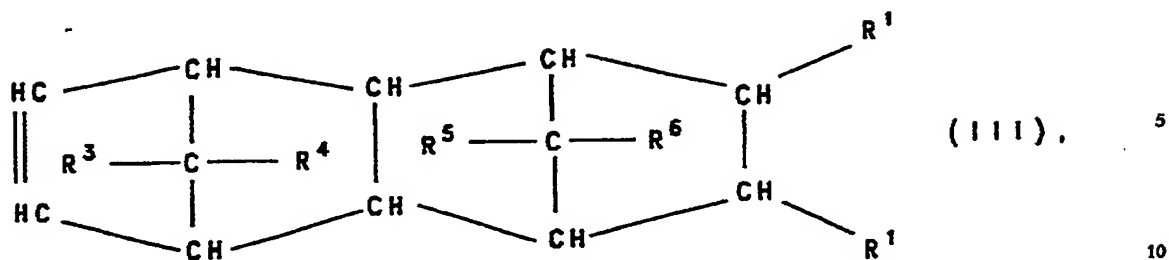
Patentansprüche

1. Elastomeres Cycloolefincopolymer enthaltend mindestens ein Cycloolefincopolymer, welches 0,1 bis 50 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthält, welche sich ableiten von einem oder mehreren polycyclischen Olefinen der Formeln I, II, III, IV, V oder VI,

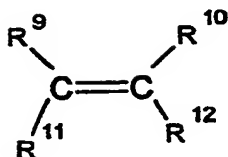
15

30

45

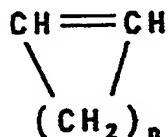


worin $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1-C_{20} -Alkylrest, C_6-C_{18} -Arylrest, C_7-C_{20} -Alkylenarylrest, einen cyclischen oder acyclischen C_2-C_{20} -Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R^1 bis R^8 in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist und 50 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefinopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



(VII),

worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 – C_{20} -Kohlenwasserstoffrest oder einen C_6 – C_{18} -Arylrest bedeuten und 50 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



(VIII).

worin n eine Zahl von 2 bis 10 ist.

2. Elastomeres Cycloolefincopolymer nach Anspruch 1, enthaltend mindestens ein Cycloolefincopolymer, welches 3 bis 25 mol-% polymerisierte Einheiten enthält, die sich ableiten von polycyclischen Olefinen der Formeln I, II, IV, V oder VI und 75 bis 97 mol-% polymerisierte Einheiten, die sich ableiten von acyclischen Olefinen der Formel VII.

3. Elastomeres Cycloolefincopolymer nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend mindestens ein Cycloolefincopolymer, welches polymerisierte Einheiten enthält, die sich ableiten lassen von polycyclischen Olefinen der Formeln I, und polymerisierte Einheiten, die sich ableiten lassen von acyclischen Olefinen der Formel VII.

4. Elastomeres Cycloolefincopolymer gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 mit einem Modulus kleiner 2000 MPa, einer Glastemperatur zwischen -30°C und 50°C , einer Schmelztemperatur zwischen 20°C und 130°C , einem Massemittel von 20000 bis 300000 Dalton und einem Gehalt an Cycloolefincopolymer von 3 bis 25 mol% und einer Wasserdampfsperrewirkung kleiner $0,1 \text{ (g} \cdot \text{mm)/(m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar)}$.

5. Verfahren zur Herstellung eines elastomeren Cycloolefincopolymers mit einem Modulus kleiner 2000 MPa bei 25°C , worin eine Copolymerisation mindestens eines cyclischen Olefins mit mindestens einem α -Olefin in Anwesenheit eines Katalysatorsystems enthaltend eine Übergangsmetallverbindung und einem Cokatalysator.

6. Filme und Folien enthaltend mindestens ein elastomeres Cycloolefincopolymer nach den Ansprüchen 1 bis 4.

7. Spritzgußteile enthaltend mindestens ein elastomeres Cycloolefincopolymer nach den Ansprüchen 1 bis 4.

8. Rohre und Schläuche enthaltend mindestens ein elastomeres Cycloolefincopolymer nach den Ansprüchen 1 bis 4.

9. Behälter und Beutel enthaltend mindestens ein elastomeres Cycloolefincopolymer nach den Ansprüchen 1 bis 4.

10. Polymerlegierungen und Verbundmaterialien enthaltend mindestens ein elastomeres Cycloolefincopolymer nach den Ansprüchen 1 bis 4.

11. Verwendung eines elastomeren Cycloolefincopolymers nach den Ansprüchen 1 bis 4 zur Herstellung von Filmen, Folien, Spritzgußteilen, Rohren, Schläuche, Behältern, Beuteln, Polymerlegierungen und Verbundmaterialien.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.